

## Подвижность носителей заряда в твердом растворе $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ нестехиометрического состава

© В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов, Г.Т. Алексеева

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 21 октября 1996 г.)

Исследованы термоэлектрические и гальваномагнитные свойства твердых растворов  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.3, 0.36$ ) в интервале температур 80–300 К. Минимальные концентрации носителей заряда  $(0.8-1) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  были получены с помощью смещения состава твердого раствора от стехиометрического в сторону избытка Те. При таких концентрациях носителей заряда вторая зона в зоне проводимости твердого раствора  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  не заполнена, что приводит к росту подвижности из-за отсутствия межзонного рассеяния и обеспечивает увеличение термоэлектрической эффективности в области температур 80–120 К.

Термоэлектрические материалы на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы широко применяются при создании различных охлаждающих устройств, работающих в области температур, близких к комнатной. Получение более низких температур, с помощью многокаскадных термоэлектрических охладителей встречает значительные трудности, главной из которых является уменьшение с понижением температуры  $T$  величины  $zT$  (где  $z$  — термоэлектрическая добротность), непосредственно определяющей холодильный коэффициент устройства.

В последние годы интерес к достижению низких температур (130–150 К) с помощью термоэлектрических охладителей стимулировался не только работами по ВТСП-материалам, но и другими исследованиями в области сенсорных устройств. Полученные в процессе этих исследований результаты показали, что для материалов  $n$ -типа в случае использования их при еще более низких температурах необходимо дальнейшее уменьшение концентрации носителей заряда.

Одним из важнейших параметров, определяющих термоэлектрическую эффективность при данной температуре в области примесной проводимости, является величина  $(m^*/m)^{3/2} \mu_0$  ( $m^*$  — эффективная масса плотности состояний,  $\mu_0$  — подвижность носителей заряда с учетом вырождения,  $m$  — масса свободного электрона). Поведение подвижности в теллуриде висмута и твердых растворах на его основе исследовалось в работах [1–4], в которых при расчете  $\mu_0$  использовались как данные измерений всех необходимых гальваномагнитных коэффициентов [1,2], так и результаты измерений только электропроводности и коэффициента Холла [3,4]. Поэтому сравнение имеющихся абсолютных значений подвижности по данным разных авторов не всегда правомерно. Однако температурные зависимости подвижности в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  исследованы достаточно подробно, поскольку концентрация носителей заряда в рассматриваемом интервале температур является постоянной, что позволяет

для определения зависимости  $\mu_0(T)$  использовать измерения  $\sigma(T)$ .

Температурная зависимость электропроводности в случае классической статистики и при преобладающем акустическом рассеянии носителей заряда может быть представлена в следующем виде:

$$\sigma \sim T^{-3/2} m^{*-5/2}. \quad (1)$$

В случае произвольного вырождения рассматривается величина  $\sigma_0$ , рассчитываемая аналогично  $\mu_0$ .

Полученные экспериментальные зависимости  $\sigma(T)$  в теллуриде висмута с концентрацией носителей  $(1-10) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  отличаются от  $T^{-3/2}$  (в пределах от  $T^{-2.0}$  до  $T^{-1.2}$ ), что обычно объясняется слабой температурной зависимостью эффективной массы [5,6]. При более низких концентрациях носителей ( $n < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) в некоторых работах наблюдались более резкие изменения подвижности с температурой: в работе [7] зависимость  $\mu_0 \sim T^{-2.3}$  объяснялась температурной зависимостью  $m^*$ , в работе [8] изменение подвижности  $\mu_0 \sim T^{-2.8}$  авторы связывали с влиянием рассеяния на оптических фононах, которое может играть существенную роль при температурах ниже температуры Дебая.

В твердых растворах на основе теллурида висмута  $n$ -типа наблюдаются аналогичные по характеру изменения электропроводности с ростом концентрации носителей заряда. Абсолютная величина показателя степенной зависимости  $\sigma(T)$  при равных  $n$  уменьшается по сравнению с  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , что обусловлено дополнительным рассеянием на атомах второй компоненты твердого раствора. Исследования таких известных термоэлектрических материалов, как твердые растворы  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $0 < x \leq 0.3$ ), ограничивались изучением свойств в области концентраций  $n = (1-3) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , которые являются оптимальными для температур, близких к комнатным. Материалы указанного типа с низкими концентрациями носителей ( $< 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) практически не изучались, хотя именно эта область концентраций не только

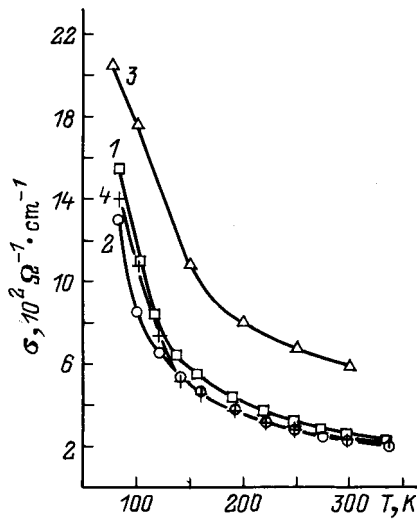


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности  $\sigma$  в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ .  $x$ : 1–3 — 0.3, 4 — 0.36.

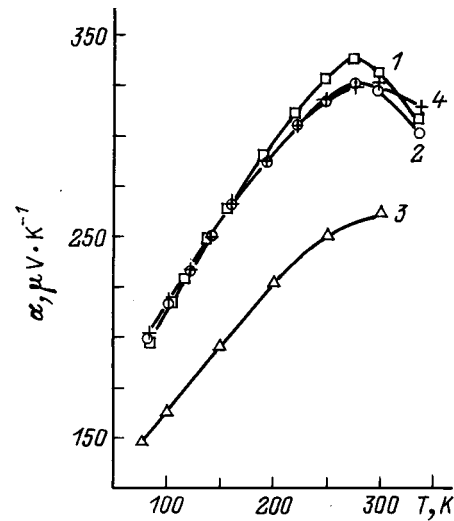


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдса  $\alpha$  в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ .  $x$ : 1–3 — 0.3, 4 — 0.36.

представляет интерес с практической точки зрения, но и позволяет исследовать специфические особенности рассеяния носителей заряда.

В настоящей работе исследованы термоэлектрические и гальваномагнитные свойства твердых растворов  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.3, 0.36$ ) в интервале температур 80–300 К. Образцы указанных составов были получены методом направленной кристаллизации в условиях, исключавших возможность концентрационного переохлаждения [9]: температурный градиент на фронте кристаллизации составлял  $150\text{--}200\text{ К}\cdot\text{см}^{-1}$ , скорость кристаллизации не превышала  $0.5\text{ мм/мин}$ . Плоскости спайности (0001) в образцах были ориентированы вдоль оси кристаллизации, блочно-кристаллическая структура образцов обеспечивала возможность получения монокристаллов для измерения эффекта Холла.

Для получения минимальных концентраций носителей заряда мы отказались от легирования традиционными донорными примесями (галогениды некоторых металлов и др.) и использовали возможность изменения концентрации носителей с помощью смещения состава твердого раствора от стехиометрического в сторону избытка Те. Этот метод позволяет исключить влияние дополнительного рассеяния носителей заряда, вносимого этими донорными примесями и особенно существенного при низких температурах, а также обеспечивает получение материалов с контролируемыми значениями концентрации носителей.

На полученных образцах были измерены температурные зависимости (80–300 К) электропроводности, теплопроводности, коэффициентов термоэдса и Холла. При измерениях термоэлектрических свойств тепловой поток и электрический ток были направлены вдоль плоскостей спайности образцов, коэффициент

Холла был измерен на монокристаллических образцах при направлениях электрического и магнитного полей, параллельных и перпендикулярных плоскостям спайности.

Электропроводность, теплопроводность и коэффициент термоэдса измерялись стационарным методом, коэффициент Холла определялся в переменных электрическом и слабом магнитном полях [10].

Обычно анализ температурных зависимостей электропроводности, теплопроводности и коэффициента термоэдса проводится в предположении, что преобладающим механизмом рассеяния носителей заряда является рассеяние на акустических колебаниях кристаллической решетки (параметр рассеяния  $r = -0.5$ , где  $r$  — показатель степени в энергетической зависимости времени релаксации  $\tau = \tau_0 \mathcal{E}^r$ ). Такой анализ без учета сложной зонной структуры твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  позволяет получить ряд качественных результатов. Однако, как было установлено из исследований термоэлектрических и гальваномагнитных свойств в теллуриде висмута и твердых растворах, необходимо использовать эффективный параметр рассеяния  $r_{\text{eff}}$  [11], интегрально учитывающий особенности как зонной структуры, так и механизмов рассеяния. Для исследуемых материалов величина  $r_{\text{eff}}$  изменялась от  $-0.38$  до  $-0.8$  в зависимости от состава твердого раствора, температуры и концентрации носителей заряда [11,12].

Температурные зависимости коэффициента термоэдса  $\alpha$  и электропроводности  $\sigma$  твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.3, 0.36$ ) приведены на рис. 1, 2. Вид зависимостей  $\alpha(T)$  и  $\sigma(T)$  характерен для твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Отличительной особенностью приведенных зависимостей являются высокие значения термоэдса во всем исследованном

температурном интервале (кривые 1–3 на рис. 2), что указывает на низкую концентрацию носителей. Для электропроводности наблюдались резкие температурные зависимости в образцах с низкими концентрациями (кривые 1–3 на рис. 1), что связано с ростом подвижности.

Анализ экспериментальных зависимостей  $\alpha(T)$  и  $\sigma(T)$  проводился в соответствии с выражениями, применимыми для полупроводника в области примесной проводимости при произвольном вырождении,

$$n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} T^{3/2} F_{1/2}(\eta) \left( \frac{m^*}{m} \right)^{3/2}, \quad (2)$$

$$\sigma = en\mu, \quad (3)$$

$$\mu = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{F_{r+1/2}(\eta)}{\Gamma(r+3/2)F_{1/2}(\eta)} \mu_0, \quad (4)$$

где  $\eta$  — приведенный уровень Ферми,  $F(r, \eta)$  — интеграл Ферми,

$$F(r, \eta) = \int_0^\infty x^r (e^{x-\eta} + 1)^{-1} dx, \quad (5)$$

$\Gamma(t)$  — гамма-функция вида

$$\Gamma(t) = \frac{1}{t} \int_0^\infty x^t \exp(-x) dx = \frac{\Gamma(t+1)}{t}. \quad (6)$$

Выражение (1) дает возможность определить параметр  $(m^*/m)^{3/2}\mu_0$  из экспериментальных данных по  $\alpha$  и  $\sigma$  при определенных предположениях о механизме рассеяния. Для определения подвижности  $\mu_0$  и эффективной массы  $m^*/m$  необходимо знать величину концентрации носителей заряда, определение которой в анизотропных материалах со сложной зонной структурой кроме измерений эффекта Холла требует дополнительной информации о гальваномангнитных эффектах и механизмах рассеяния. В анизотропных материалах выражение для концентрации носителей имеет вид

$$n = \frac{A(r, \eta)B}{\rho_{123}e}, \quad (7)$$

где  $A(r, \eta)$  — Холл-фактор,  $B$  — параметр анизотропии,

$$B = \left[ (\rho_{11}\rho_{1133}/\rho_{123}^2 + 1)\beta(r, \eta) \right]^{-1}, \quad (8)$$

$\beta(r, \eta)$  — параметр вырождения,  $\rho_{11}, \rho_{123}, \rho_{1133}$  — компоненты тензоров сопротивления, эффекта Холла и магнетосопротивления.

На рис. 3 представлены характерные температурные зависимости коэффициента Холла  $\rho_{123}$ . Оценки концентрации носителей, проведенные с помощью (7), (8) с учетом концентрационной зависимости

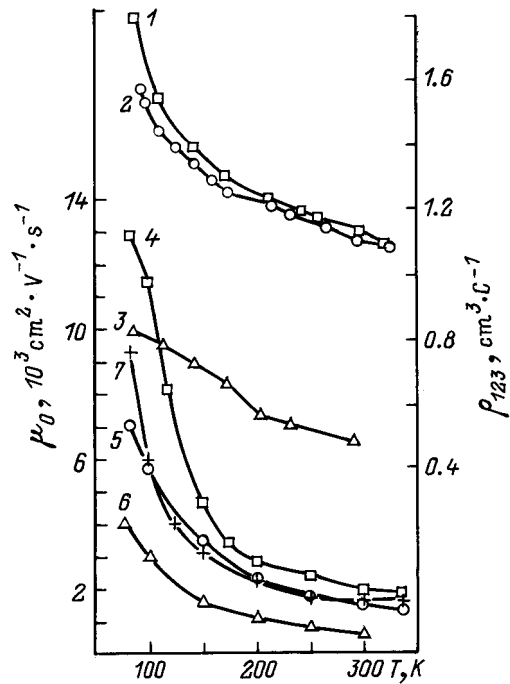


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Холла  $\rho_{123}$  (1–3) и подвижности  $\mu_0$  (4–7) в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ .  $x$ : 1–6 — 0.3, 7 — 0.36.  $n$  ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ): 1 — 0.8, 2 — 1, 3 — 4.

$B = f(n)$  [12], для широкого класса твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы показали, что концентрация носителей заряда составляет  $(0.8-1) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  и совпадает с оценками концентрации, проведенными по зависимостям  $\alpha = f(n)$ ,  $r_{\text{eff}} = f(n, T)$  [11,13]. Это обстоятельство позволяет не проводить измерения  $\rho_{123}(T)$  для всех исследованных составов твердого раствора.

Характер температурных зависимостей  $\rho_{123}(T)$  (кривые 1–3 на рис. 3) и величины концентрации  $n$  указывают на то, что вторая зона в зоне проводимости твердого раствора еще не заполнена. Изменение  $\rho_{123}(T)$  можно объяснить влиянием анизотропного механизма рассеяния.

Для сравнения на рис. 3 приведена зависимость  $\rho_{123}(T)$  (кривая 3) для твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  при  $n = 4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , когда наблюдалось большее изменение  $\rho_{123}$  с температурой вследствие заполнения второй зоны.

Из температурных зависимостей подвижности  $\mu_0(T)$  (кривые 4–7 на рис. 3) следует, что величина  $\mu_0$  существенно выше в однозонных образцах (кривые 4, 5, 7), что связано с отсутствием межзонного рассеяния. Уменьшение величины  $\mu_0$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.64}\text{Se}_{0.36}$  (кривая 7) по сравнению с  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  (кривая 4) при разных концентрациях носителей  $n \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  связано с увеличением вклада примесного рассеяния с ростом содержания второго компонента в твердом растворе.

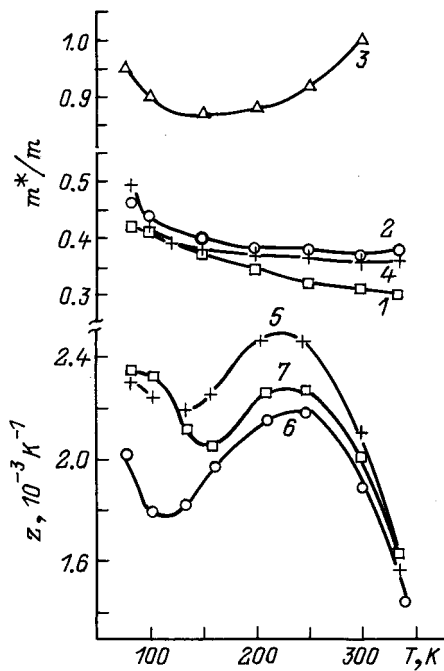


Рис. 4. Температурные зависимости эффективной массы  $m^*/m$  (1–4) и термоэлектрической эффективности  $z$  (5–7).  $x$ : 1–3, 5, 6 — 0.3, 4, 7 — 0.36.

Анализ  $\mu_0(T)$ , проведенный с учетом  $r_{\text{эф}}$ , позволил обнаружить некоторые особенности по сравнению с анализом  $\mu_0(T)$  для чисто акустического механизма рассеяния. Было показано, что угловые коэффициенты  $s = d \ln \mu_0 / d \ln T$  не являются линейными функциями во всем исследованном температурном интервале. Однако для низко- и высокотемпературного интервалов зависимости  $d \ln \mu_0 / d \ln T$  могут быть представлены как линейные. Изменение величины  $|s|$  происходит вблизи температуры Дебая ( $T_D = 156$  К для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ). При  $T < T_D$   $|s| = 1.75$ – $1.9$ , при  $T > T_D$   $|s| = 1.2$ – $1.3$  в твердых растворах с низкими концентрациями ( $n = (1-0.8) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). С ростом концентрации носителей ( $n = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) величины  $|s|$  уменьшаются до  $1.4$ – $1.6$  вследствие роста числа рассеивающих центров.

Значения  $|s| = d \ln \sigma_0 / d \ln T$  для чисто акустического механизма рассеяния, полученные из температурных зависимостей электропроводности с учетом вырождения, определяющие также угловые коэффициенты температурных зависимостей подвижности, дают некоторые усредненные значения ( $1.6$ – $1.7$ ) для интервала температур  $80$ – $240$  К, что согласуется с данными работ [6,8].

Изменение  $|s| = d \ln \mu_0 / d \ln T$  при температуре, близкой к  $T_D$ , указывает на изменение механизма рассеяния: при  $T < T_D$  начинает играть роль рассеяние на оптических фононах.

Выражения (2)–(6) позволяют определить кроме подвижности  $\mu_0$  эффективную массу плотности со-

стояний  $m^*/m$  (кривые 1–4 на рис. 4). Значительное увеличение  $m^*/m$  при переходе от образцов с низкими концентрациями (кривые 1–3) и высоким (кривая 4) можно связать с влиянием дополнительной зоны в зоне проводимости твердого раствора с большей эффективной массой.

Возможность представить эффективную массу  $m^*/m$  в виде простой степенной зависимости  $m^*/m \sim T^t$  ограничивается только низкотемпературной областью ( $T < T_D$ ), так как  $t = f(T)$ . Поэтому определение величины  $t$  из температурных зависимостей коэффициента термоэдс  $\alpha$  по угловым коэффициентам  $d \ln F_{1/2} / d \ln T$  является корректным только в области низких температур. Полученные из зависимостей  $m^*/m = f(T)$  величины  $t$  при  $T < T_D$  равны  $0.2$  при низких концентрациях и  $0.4$  при высоких концентрациях.

Увеличение подвижности и эффективной массы в низкотемпературной области (рис. 3,4) приводит к росту термоэлектрической эффективности  $z$ , величина которой была определена из измерений  $\alpha, \sigma$  и теплопроводности  $\kappa$ . При  $T = 80$ – $120$  К величина  $z$  достигала  $(2.2$ – $2.3) \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$  (кривые 5–7 на рис. 4) в образцах твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.3, 0.36$ ) с низкими концентрациями ( $(0.8$ – $1) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), являющимися оптимальными при указанных температурах. Как видно из рис. 4, в чистых образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  в низкотемпературной области вместо обычного уменьшения величины  $z$  при понижении температуры наблюдается рост  $z$ , что указывает на отсутствие межзонного рассеяния. Низкий абсолютный максимум (не более  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ ) можно объяснить тем, что рассматриваемые концентрации носителей ( $(0.8$ – $1) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) не являются оптимальными при  $T > 120$  К. Необходимо отметить, что для материалов, обычно используемых при комнатных температурах, величина  $z$  при  $80$ – $120$  К составляет  $(0.6$ – $1.1) \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ . Таким образом, в образцах  $n$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ , где нет влияния межзонного рассеяния, можно существенно увеличить значение  $zT$ , определяющее эффективность термоэлектрического преобразования энергии.

## Список литературы

- [1] O. Beckman, P. Bergvall, K. Tripathi. Ark. Fys. **В 28**, 3, 215 (1965).
- [2] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТП **23**, 4, 652 (1989).
- [3] J. Black, E.M. Conwell, L. Seigle, C.W. Spencer. Phys. Chem. Sol. **2**, 240 (1957).
- [4] C.H. Champness, A.L. Kipling. Can. J. Phys. **44**, 4, 769 (1966).
- [5] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Наука, М. (1972). 320 с.
- [6] J.P. Fleurial, L. Gaillard, R. Tribolet, H. Scherer, S. Scherer. J. Phys. Chem. Sol. **49**, 10, 1237 (1988).

- [7] Ю.А. Бойков, О.С. Грибанова, В.А. Данилов, В.А. Кутасов. ФТТ **33**, 11, 3414 (1991).
- [8] R.W. Ure. Proc. of the Int. Conf. on the Physics of Semiconductors. Exeter (1962). 659 p.
- [9] W.A. Tiller. Growth and Perfection of Crystals John. Wiley and Sons, Inc., N.Y. (1958). 329 p.
- [10] H. Süßmann, E. Müller. Proc. of the XIV Int. Conf. on Thermoelectrics. St.Petersburg, Russia (1995). P. 1.
- [11] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **26**, 8, 2501 (1984).
- [12] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **28**, 3, 899 (1986).
- [13] Г.Т. Алексеева, П.П. Константинов, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская. ФТТ **33**, 12, 3539 (1991).